



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Übersetzung der
europäischen Patentschrift**
⑨⑦ **EP 0 450 923 B 1**
⑩ **DE 691 32 818 T 2**

⑤① Int. Cl. 7:
A 61 L 15/00
C 08 F 8/14
C 08 F 8/30
C 08 F 8/32
C 08 J 3/00
C 08 J 3/12

DE 691 32 818 T 2

- ②① Deutsches Aktenzeichen: 691 32 818.8
⑨⑥ Europäisches Aktenzeichen: 91 302 895.7
⑨⑥ Europäischer Anmeldetag: 2. 4. 1991
⑨⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA: 9. 10. 1991
⑨⑦ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 21. 11. 2001
④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 13. 6. 2002

③① Unionspriorität:
502738 02. 04. 1990 US

⑦③ Patentinhaber:
Nippon Shokubai Co. Ltd., Osaka, JP

⑦④ Vertreter:
Luderschmidt, Schüler & Partner GbR, 65189
Wiesbaden

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE

⑦② Erfinder:
Hatsuda, Takumi, Himeji-shi, Hyogo-ken, JP;
Kimura, Kazumasa, Ikoma-gun, Nara-ken, JP;
Nagasuna, Kinya, Himeji-shi, Hyogo-ken, JP; Yano,
Akito, Himeji-shi, Hyogo-ken, JP

⑤④ Verfahren zur Oberflächenbehandlung absorbierender Harze

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 691 32 818 T 2

91 302 895.7
S 2726
NIPPON SHOKUBAI CO. LTD.

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung der Oberfläche eines absorbierenden Harzes. Genauer betrifft sie ein Verfahren zur Behandlung der Oberfläche des absorbierenden Harzes durch Vernetzen des Oberflächenbereichs des absorbierenden Harzes homogen und wirksam unter Verwendung eines Vernetzungsmittels, um ein Absorptionsmittel zu erhalten, das hinsichtlich der Absorptionsrate unter Druck, der Wasser zurückhaltenden Eigenschaftn unter Druck und Flüssigkeitsdurchlässigkeit hervorragend und zur Verwendung als Material in einen Hygienegegenstand, wie z.B. einer Damenbinde, einer Windel zum einmaligen Gebrauch usw., sowie als Wasser zurückhaltendes Mittel für die Landwirtschaft und Gartenwirtschaft sowie Aufforstung und als Material für andere verschiedene absorbierende Gegenstände geeignet ist.

BESCHREIBUNG DES STANDS DER TECHNIK

Bislang wurden Versuche unternommen, ein absorbierendes Harz als eines der Komponentmaterialien für derartige Hygienegegenstände wie Damenbinden und Wegwerfwindeln zu verwenden, welche die Funktion, Körperflüssigkeiten zu absorbieren, ausüben. Bislang bekannte absorbierende Harze dieser Art umfassen ein hydrolysiertes Stärke-Acrylnitril-Pfropfpolymer (U.S. Patent 3.661.815), ein neutralisiertes Stärke-Acrylsäure-Pfropfpolymer (U.S. Patent 4.076.663, ein verseiftes Vinylacetat-Acrylester-Copolymer (offen gelegtes Japanisches Patent SHO 52 (1977)-14.689), ein hydrolysiertes Acrylnitril-Copolymer oder Acrylamid-Copolymer (Japanische Patentveröffentlichung SHO 53(1978)-15.959), dessen vernetzte Produkte, eine partiell neutralisierte Polyacrylsäure sowie eine partiell neutralisierte vernetzte Polyacrylsäure (offen gelegtes Japanisches Patent SHO 57(1982)-34.101).

Bei absorbierenden Harzen erwartete charakteristische Eigenschaften umfassen eine hohe Absorptionskapazität, hervorragende Absorptionsrate und Flüssigkeitsdurchlässigkeit sowie eine hohe Gelfestigkeit. Dieses charakteristischen Eigenschaften werden jedoch nicht gleichzeitig bewirkt. D.h., es gibt die Nachteile, dass ein absorbierendes Harz mit einer hohen Gelfestigkeit eine niedere Absorptionskapazität besitzt, und das absorbierende Harz mit einer hohen Absorptionskapazität eine geringe Absorptionsrate aufgrund des Phänomens der Gelblockierung oder eine geringe Gelfestigkeit nach Absorption besitzt. Es wurden Anstrengungen unternommen, die Absorptionsrate durch Herabsetzung der Teilchengröße des absorbierenden Harzes, Granulieren des absorbierenden Harzes oder Ausbilden des absorbierenden Harzes in Flocken zu erhöhen. In der Regel wandeln sich, wenn das absorbierende Harz in einer kleinen Teilchengröße ausgebildet wird, die Harzteilechen bei Berührung mit Urin selbst in das um, was befeuchteten Mehlklumpen gleicht, möglicherweise bis zu einem Ausmaß der Erniedrigung der Absorptionsrate. Wenn das absorbierende Harz in Form von Granalien ausgebildet wird, zieht dies ein Phänomen nach sich, dass sich die Granalien selbst unabhängig voneinander in befeuchtete Klumpen beim Kontakt mit Urin umwandeln, und die Absorptionsrate wird verringert. Wenn das absorbierende Harz in Form von Flocken ausgebildet wird, ist die Absorptionsrate, obgleich sie aufgrund des Nicht-Auftretens einer Gelblockierung ziemlich verbessert ist, nicht ausreichend ist, und die Herstellung des Absorptionsmittels unterliegt unter dem Gesichtspunkt des Verfahrens einer Beschränkung, weil die Bildung des absorbierenden Harzes in Form von Flocken nicht wirtschaftlich ist, weil das hergestellte absorbierende Harz unvermeidlich voluminös wird und größere Anlagen für den Transport und die Lagerung benötigt.

Andererseits gibt es eine Technik zur Verbesserung der Absorptionsrate und der Gelfestigkeit nach der Absorption durch Vernetzung der Molekülkette auf dem Oberflächenbereich des absorbierenden Harzes zur Erhöhung des

Vernetzungsgrades des Oberflächenbereichs, ohne die Absorptionskapazität wesentlich herabzusetzen.

Diese Techniken wurden z.B. in den offen gelegten Japanischen Patenten SHO 57(1982)-44.627 und SHO 58(1983)-42.602, der Japanischen Patentveröffentlichung SHO 60(1985)-18.609, und den U.S. Patenten 4.666.983, 4.497.930 und 4.734.478 offenbart. Die Absorptionsrate und Gelfestigkeit nach Absorption können durch die zuvor genannten Verfahren zur Oberflächenbehandlung verbessert werden, jedoch gibt es einige Nachteile, indem sie eine große Menge eines organischen Lösungsmittels benötigen oder beim Vermischen, wenn das Oberflächenbehandlungsmittel mit dem absorbierenden Harz vermischt wird, unzureichend sind.

Andererseits wurde neuerdings gefunden, dass die Wasser zurückhaltende Eigenschaft und die Absorptionsrate unter Druck als Eigenschaften des absorbierenden Harzes erforderlich sind. Ferner wird das absorbierende Harz, wenn es für eine Wegwerfwindel benutzt wird, durch Dispergieren unter die Pulpefasern angewandt, wobei in einem derartigen Fall eine hohe Flüssigkeitsdurchlässigkeit erforderlich ist.

Demgemäß ist ein Ziel vorliegender Erfindung die Bereitstellung eines neuen Verfahrens zur Behandlung der Oberfläche eines absorbierenden Harzes, das industriell und wirtschaftlich hervorragend ist.

Ein Ziel vorliegender Erfindung ist auch die Bereitstellung eines Verfahrens zur Behandlung der Oberfläche des absorbierenden Harzes, das zum Erhalt eines Absorptionsmittels wirksam ist, das eine hohe Absorptionsrate unter Druck und eine hohe Wasser zurückhaltende Eigenschaft unter Druck besitzt.

Ein weiteres Ziel vorliegender Erfindung ist die Bereitstellung eines Behandlungsverfahrens der Oberfläche des absorbierenden Harzes, das zum Erhalt des Absorptionsmittels wirksam ist, welches eine hervorragende Flüssigkeitsdurchlässigkeit aufweist, wenn es durch Dispergieren zwischen Pulpefasern und dergl. angewandt wird.

Die zuvor beschriebenen Ziele werden durch ein Verfahren zur Behandlung der Oberfläche eines absorbierenden Harzes erreicht, welches das Vermischen folgender Komponenten umfasst: (A) 100 Gewichtsteile eines pulverförmigen absorbierenden Harzes, das eine Carboxylgruppe aufweist; (B) 0,01 bis 30 Gewichtsteile eines Vernetzungsmittels; (C) 0 bis 50 Gewichtsteile Wasser; und (D) 0 bis 60 Gewichtsteile eines hydrophilen organischen Lösungsmittels; das Vermischen wird in einem Hochgeschwindigkeitsmischer vom Rührtyp durchgeführt, der mit einer im wesentlichen aus einem Substrat (I) gebildeten inneren Oberfläche versehen ist, das einen Kontaktwinkel von nicht weniger als etwa 60° bezüglich Wasser und einen Erweichungspunkt von nicht weniger als etwa 60°C bei nicht weniger als etwa 600 m/Minute Umlaufgeschwindigkeit des Hauptendes der Rührschaufel aufweist, wobei man die Umsetzung des pulverförmigen absorbierenden Harzes (A) mit dem Vernetzungsmittel (B) zur Vernetzung des Oberflächenbereichs vervollständigt.

Gemäß vorliegender Erfindung wird das absorbierende Harzpulver (A) idealerweise mit dem Vernetzungsmittel (B) vermischt und als Ergebnis hat das hergestellte Absorptionsmittel eine hohe Absorptionsrate unter Druck und hohe Wasser zurückhaltende Eigenschaft unter Druck, und es zeigt eine hervorragende Flüssigkeitsdurchlässigkeit, wenn es durch Dispergieren zwischen den Pulpefasern und dergl. angewandt wird.

Das derart erhaltene absorbierende Harz kann auf dem Hygienegebiet wie z.B. für Wegwerfwindeln, Damenbinden und Handtücher zum einmaligen Gebrauch, auf dem Bausektor als Wasserdichtungsmittel, taudichte Mittel und

Schlamm-Koagulierungsmittel, auf dem Architekturgebiet als Feuchtigkeitsregulierungsmittel, auf dem landwirtschaftlichen und gartenwirtschaftlichen Gebiet als Schutzfolien für Samen und Setzlinge, auf dem Lebensmittelverpackungsgebiet als Frischhaltematerialien, Entwässerungsmittel und Trockenmittel, dem medizinischen Gebiet als Blutabsorptionsmittel und chirurgische Schwämme, dem elektrischen Gebiet als Wasserabdichtungen für Kabel und Feuchtigkeitsschutz, sowie andere Mittel zur Trennung von Öl und Wasser, Absorptionsmittel für Schweißflüssigkeiten, für durch Wasser quellbare Ionenaustauschharze, und sie können wässrige Flüssigkeiten wie Wasser, Urin, Blut, Wasserdampf, Fleischsäfte, ionenhaltiges Wasser einschließlich Meerwasser, eine organische Stoffe dispergierende wässrige Lösung usw. verwendet werden.

In den Zeichnungen ist

Fig. 1 eine Schnittansicht einer Ausführungsform einer bei vorliegender Erfindung benutzten Mischvorrichtung;

Fig. 2 eine Schnittansicht einer Vorrichtung zur Messung der Wasser zurückhaltenden Eigenschaft unter Druck, und

Fig. 3 eine Schnittansicht einer Vorrichtung zum Messen der Flüssigkeitsdurchlässigkeit.

Es ist erforderlich, dass das bei vorliegender Erfindung zu verwendende absorbierende Harzpulver (A) eine Carboxylgruppe besitzt. Die absorbierenden Harzpulver, welche dieser Beschreibung entsprechen, umfassen z.B. ein hydrolysiertes Stärke-Acrylnitril-Pfropfcopolymer, ein partiell neutralisiertes Stärke-Acrylnitril-Pfropfcopolymer, verseifte Vinylacetat-Acrylester-Copolymere, hydrolysierte Acrylnitril-Copolymere oder Acrylamid-Copolymere, vernetzte Produkte der Copolymeren, partiell neutralisierte Polyacrylsäure sowie

vernetzte Produkte von partiell neutralisierter Polyacrylsäure, welche unveränderlich in pulverisierter Form vorliegen. Diese absorbierenden Harzpulver können entweder unabhängig voneinander oder in Form eines Gemischs von zwei oder mehreren Harzpulvern verwendet werden. Obgleich das absorbierende der Harzpulver (A) vorzugsweise eine vernetzte Struktur aufweist, kann es auch in einer Form ohne derartige vernetzten Struktur wirksam verwendet werden.

Bei den verschiedenen, zuvor erwähnten pulverisierten absorbierenden Harzen (A) sind die absorbierenden Harze, welche sich als besonders erwünscht erwiesen, diejenigen, welche nachfolgend unter (1) bis (5) angegeben werden.

- (1) Das pulverförmige Alkalimetallacrylatpolymer, erhalten durch thermisches Trocknen eines gelartigen wasserhaltigen Polymeren, gebildet durch Copolymerisation von 100 Gewichtsteilen eines monomeren Acrylsäuresalzes, umfassend 1 bis 50 Mol.% Acrylsäure und 99 bis 50 Mol.% eines Alkalimetallacrylats, sowie von 0 bis 5 Gewichtsteilen eines vernetzenden Monomeren in einer wässrigen Lösung mit einer Monomerkonzentration von nicht weniger als 20 Gew.%.
- (2) Das pulverförmige Kunstharz, erhalten durch Dispergieren der wässrigen Lösung von Acrylsäure und/oder eines Alkalimetallacrylats mit einem Gehalt an einem wasserlöslichen Radikalpolymerisations-Initiators und gegebenenfalls einem vernetzenden Monomeren in einem alicyclischen und/oder aliphatischen Kohlenwasserstofflösungsmittel in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels mit einem HLB-Wert im Bereich von 8 bis 12, und durch Suspensionspolymerisation der erhaltenen Dispersion.

- (3) Das pulverförmige verseifte Copolymere eines Vinylesters mit einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einem Derivat derselben.
- (4) Das pulverförmige absorbierende Kunstharz, erhalten durch Polymerisation von Stärke und/oder Cellulose, eines Monomeren mit einer Carboxylgruppe oder das in der Lage ist, eine Carboxylgruppe als Folge einer Hydrolyse zu bilden, und gegebenenfalls eines vernetzenden Monomeren in einem wässrigen Medium, wobei das erhaltene Polymer gegebenenfalls weiter hydrolysiert wird.
- (5) Das pulverförmige absorbierende Kunstharz, das dadurch erhalten wird, dass man die Umsetzung einer alkalischen Substanz mit einem Maleinsäureanhydrid-Copolymeren bewirkt, das Maleinsäureanhydrid und mindestens ein aus der Gruppe ausgewähltes Monomer umfasst, die aus α -Olefinen und Vinylverbindungen besteht, und gegebenenfalls die Umsetzung einer Polyepoxyverbindung mit dem erhaltenen Reaktionsprodukt bewirkt.

Obgleich die Menge der Carboxylgruppe, welche das absorbierende Harzpulver (A) besitzt, nicht besonders begrenzt ist, liegt jedoch die Carboxylgruppe vorzugsweise in einer Menge von nicht weniger als 0,01 Äquivalent, bezogen auf 100 g des absorbierenden Harzpulvers (A), vor. Im Falle einer partiell neutralisierten Polyacrylsäure liegt z.B. der Anteil der nicht-neutralisierten Polyacrylsäure vorzugsweise im Bereich von 1 bis 50 Mol.%, insbesondere bevorzugt 5 bis 40 Mol.%.

Die Form der Teilchen des zu verwendenden absorbierenden Harzpulvers (A) ist nicht besonders begrenzt. Sie kann die Kugelform, welche durch Umkehrphasen-Suspensionspolymerisation erhalten wird, die Flockenform, erhalten durch Trocknen in einer Trommel, oder eine unbestimmte Teilchenform sein, die durch Pulverisierung von Harzklumpen erhalten wird.

Die Vernetzungsmittel (B), welche bei vorliegender Erfindung brauchbar sind, umfassen Verbindungen, welche in ihrer Moleküleinheit mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisen, die der Umsetzung mit der Carboxylgruppe und mehrwertigen Metallverbindungen fähig sind. Die Vernetzungsmittel, welche bei vorliegender Erfindung als die Komponente (B) brauchbar sind, umfassen mehrwertige Alkohole wie Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Polyethylenglycol, Glycerin, Propylenglycol, Diethanolamin, Triethanolamin, Polyoxypropylen, ein Oxyethylen-Oxypropylen-Blockcopolymer, Pentaerythrit und Sorbit; Polyglycidyletherverbindungen wie Ethylenglycoldiglycidylether, Polyethylenglycoldiglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Diglycerinpolyglycidylether, Polyglycerinpolyglycidylether, Sorbitpolyglycidylether, Pentaerythritpolyglycidylether, Propylenglycoldiglycidylether und Polypropylenglycoldiglycidylether; Polyaziridinverbindungen wie 2,2-Bishydroxymethylbutanol-tris[3-(1-aziridiny)propionat], 1,6-Hexamethylendiethylenharnstoff und Diphenylmethan-bis-4,4'-N,N'-diethylenharnstoff; Halogenepoxyverbindungen wie Epichlorhydrin und α -Methylfluorhydrin; Polyamidverbindung wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin und Polyethylenimin; Polyisocyanatverbindungen wie 2,4-Toluyldiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat; Hydroxide von Zink, Calcium, Magnesium, Aluminium, Eisen und Zirkon; Halogenide und mehrwertige Metallverbindungen wie Salze (repräsentiert durch Sulfate), um einige Beispiele zu nennen. Ein Vernetzungsmittel oder zwei oder mehrere Vernetzungsmittel, die gegenseitig nicht reaktionsfähig sind, ausgewählt aus der zuvor genannten Gruppe, können verwendet werden.

Unter anderen zuvor erwähnten Verbindungen erwiesen sich diejenigen Verbindungen, welche in ihrer Moleküleinheit mindestens zwei funktionelle Gruppen besitzen, die der Umsetzung mit einer Carboxylgruppe fähig sind, besonders erwünscht. Es wird insbesondere bevorzugt, mindestens eine aus der Gruppe ausgewählte Verbindung zu verwenden, welche aus Diethylenglycol, Triethylenglycol, Polyethylenglycol, Glycerin, Polyglycerin,

Propylenglycol, Diethanolamin, Triethanolamin, Polyoxypropylen, einem Oxyethylen-Oxypropylen-Blockcopolymeren, Sorbitanfettsäureestern, Polyoxyethylen, Sorbitanfettsäureestern, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Sorbit besteht.

Der Anteil des Vernetzungsmittels (B), das bei vorliegender Erfindung zu verwenden ist, liegt im Bereich von 0,01 bis 30 Gewichtsteilen, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gewichtsteilen. Solange dieser Anteil in diesem Bereich liegt, zeichnet sich das hergestellte Absorptionsmittel durch seine Absorptionsrate unter Druck, Wasser zurückhaltende Eigenschaft unter Druck und Flüssigkeitsdurchlässigkeit aus. Wenn der Anteil 30 Gewichtsteile überschreitet, wird der Überschuss vergeudet, ohne irgend eine wirtschaftliche Wirkung hervorzubringen und leidet darunter, das Erreichen einer geeigneten Vernetzungswirkung zu überlasten und die Absorptionskapazität des hergestellten Absorptionsmittels zu verringern. Umgekehrt wird die Wirkung vorliegender Erfindung, wenn dieser Anteil weniger als 0,01 Gewichtsteile beträgt, nur mit Schwierigkeit erreicht.

Bei vorliegender Erfindung kann während des Vermischens des pulverförmigen absorbierenden Harzes (A) mit dem Vernetzungsmittel (B) Wasser (C) verwendet werden. Das Wasser (C) übt die Funktion aus, eine gleichmäßige Dispersion des Vernetzungsmittels (B) an der Oberfläche des absorbierenden Harzpulvers (A) und das Durchdringen des Vernetzungsmittels (B) in dem Oberflächenbereich der Teilchen des absorbierenden Harzpulvers (A) zu fördern. Wenn als Vernetzungsmittel (B) die mehrwertige Metallverbindung verwendet wird, ist das Wasser (C) zur Förderung der Umsetzung des Vernetzungsmittels (B) mit dem absorbierenden Harzpulver (A) wirksam. In diesem Fall wird bevorzugt, Wasser (C) zu verwenden.

Bei vorliegender Erfindung kann, wenn Wasser (C) während des Vermischens des absorbierenden Harzpulvers (A) und des Vernetzungsmittels

(B) verwendet wird, ein Absorptionsmittel mit einer höheren Absorptionsrate unter Druck, einer höheren Wasser zurückhaltenden Eigenschaft unter Druck im Vergleich zu einem Absorptionsmittel ohne Verwendung von Wasser (C) erhalten werden. D.h., bei vorliegender Erfindung liegt eine anzuwendende Wassermenge im Bereich von 0 bis 50 Gewichtsteilen, vorzugsweise 0,5 bis 40 Gewichtsteilen, bevorzugter 2 bis 40 Gewichtsteilen, pro 100 Gewichtsteile des absorbierenden Harzes (A). Wenn die Menge an Wasser (C) 50 Gewichtsteile überschreitet, braucht die Wärmebehandlung eine übermäßig lange Zeit, und das Vernetzungsmittel (B) wird dazu gebracht, bis zu den Kernen der Teilchen des absorbierenden Harzpulvers (A) vorzudringen, und die Absorptionskapazität des hergestellten Absorptionsmittels vermindert sich zu sehr. Ferner neigt das absorbierende Harzpulver (A) zur Bildung von feuchten Klumpen, und das Vermischen ist nicht gleichmäßig.

Das bei vorliegender Erfindung gegebenenfalls verwendete hydrophile organische Lösungsmittel (D) soll lediglich derart sein, dass es sich gleichmäßig mit dem Vernetzungsmittel (B) vermischt und es unterlässt, irgend eine nachteilige Wirkung auf die Qualität des absorbierenden Harzpulvers (A) auszuüben. Die hydrophilen organischen Lösungsmittel, welche diese Beschreibung erfüllen, umfassen niedere Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sek.-Butanol und tert.-Butanol, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Tetrahydrofuran sowie Diethylether, Amide wie N,N-Dimethylformamid und N,N-Diethylformamid sowie Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, um einige Beispiele zu nennen. Das hydrophile organische Lösungsmittel (D) übt eine Funktion des Bewirkens einer gleichmäßigen Dispersion des Vernetzungsmittels (B) und des gegebenenfalls verwendeten Wassers (C) auf der Oberfläche des absorbierenden Harzpulvers (A) aus.

Die bei vorliegender Erfindung anzuwendende Menge des hydrophilen organischen Lösungsmittels (D) liegt im Bereich von 0 bis 60 Gewichtsteilen,

vorzugsweise 0,1 bis 10 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des absorbierenden Harzpulvers (A), obgleich die Menge je nach Art und Teilchengröße des anzuwendenden absorbierenden Harzpulvers (A) variabel ist. Wenn die Menge des hydrophilen organischen Lösungsmittels (D) 60 Gewichtsteile überschreitet, ist nicht festzustellen, dass der Überschuss zu einem proportionalen Zuwachs zur beabsichtigten Wirkung führt, sondern verschlechtert die Wirtschaftlichkeit durch Erhöhung der Energiemenge, welche zwecks Trocknen aufzubringen ist. Für vorliegende Erfindung ist die Verwendung des hydrophilen organischen Lösungsmittels (D) nicht immer erforderlich, weil das Gemisch des absorbierenden Harzpulvers (A) mit dem Vernetzungsmittel (B) unter Verwendung einer speziellen Mischvorrichtung vom Hochgeschwindigkeits-Rührtyp durchgeführt wird, die im folgenden vollständiger beschrieben wird. Es gibt Zeiten, wo die Verwendung des hydrophilen organischen Lösungsmittels (D) zu einer erhöhten Wirkung vorliegender Erfindung führt, je nach Art und Menge des Vernetzungsmittels (B) oder der Menge des Wassers (C) oder der Art und Teilchengröße des anzuwendenden absorbierenden Harzpulvers (A). Wenn das Vermischen des absorbierenden Harzpulvers (A) mit dem Vernetzungsmittel (B) unzureichend ist, beispielsweise, wenn die Teilchengröße des absorbierenden Harzpulvers (A) und wenn die anzuwendende Menge des Wassers (C) im Vergleich zur zu benutzenden Menge des Vernetzungsmittels (B) größer ist, neigt die Wirkung vorliegender Erfindung dazu, unter Verwendung einer vergleichsweise geringen Menge des hydrophilen organischen Lösungsmittels (D) erhalten zu werden.

Bei vorliegender Erfindung wird das Vermischen des absorbierenden Harzpulvers (A) mit dem Vernetzungsmittel (B) unter Verwendung einer Mischvorrichtung vom Hochgeschwindigkeits-Rührtyp durchgeführt, welche mit einer inneren Oberfläche versehen ist, die im wesentlichen aus einem Substrat (I) gebildet ist, das einen Kontaktwinkel von nicht weniger als etwa 60° bezüglich Wasser und einen Wärmeverformungspunkt von nicht weniger als 70°C, vorzugsweise nicht weniger als etwa 100°C, besitzt.

Die bei vorliegender Erfindung anzuwendende Mischvorrichtung vom Hochgeschwindigkeits-Rührtyp besitzt mindestens eine Rührwelle, die mindestens eine Rührschaufel aufweist, und kann bei nicht weniger als etwa 600 m/Minute Umlaufgeschwindigkeit des Hauptendes der Rührschaufel rotieren gelassen werden. Mischvorrichtungen vom Hochgeschwindigkeits-Rührtyp umfassen Mischvorrichtungen der Art, welche am Boden innerhalb ihres Rührgefäßes mit Drehschaufeln versehen ist, wie z.B. einen Henschel-Mischer [hergestellt von Mitsui Miike Machinery Co., Ltd.], „New Speed Mixer“ [hergestellt von Okada Seiko K.K.] und „Heavy-Duty Matrix“ [hergestellt von Nara Kikai Seisakusho K.K.] sowie Mischvorrichtungen der Art, welche eines (kontinuierlichen) Vermischens von zwei oder mehreren Arten Pulver oder eines Pulvers mit einer Flüssigkeit durch die Hochgeschwindigkeitsumdrehung eines Rotors fähig sind, der mit einer Vielzahl von Schaufeln versehen und innerhalb eines zylindrischen Behälters angeordnet ist, wie es z.B. bei dem „Turbulizer“ und „Sand Turbo“ der Fall ist (beide von der Firma Hosokawa Micron K.K. hergestellt). Unter diesen Mischvorrichtungen vom Hochgeschwindigkeits-Rührtyp wird eine Mischvorrichtung von kontinuierlicher Art aufgrund ihrer hohen Produktivität bevorzugt.

Beispielsweise hat der „Turbulizer“ eine Auskleidung aus einem Substrat (I), die an der inneren Oberfläche ausgebildet ist, oder eine Hülse 5 aus dem Substrat (I), die in einen horizontalen zylindrischen Hauptkörper 4 eingefügt ist, der mit einem Einlass 1 für das absorbierende Harzpulver, einem Auslass 2 für das absorbierende Harzpulver und einen Einlass 3 für eine Behandlungsflüssigkeit versehen ist, wie in Fig. 1 veranschaulicht. Der Hauptkörper 4 ist hierin mit einer Hochgeschwindigkeits-Drehschaufel 6 versehen. Gegebenenfalls ist an der inneren Oberfläche eine Auskleidung aus dem Substrat (I) gebildet, oder eine Hülse 8 aus dem Substrat (I) ist in den Auslass 2 für das absorbierende Harzpulver eingefügt.

Worauf schon hingewiesen wurde, ist es wesentlich, dass die zu verwendende Mischvorrichtung vom Hochgeschwindigkeits-Rührtyp bei vorliegender Erfindung mit einer, im wesentlichen aus einem Substrat (I) gebildeten inneren Oberfläche versehen sein sollte, das einen Kontaktwinkel von nicht weniger als 60° bezüglich Wasser und einen Erweichungspunkt von nicht weniger als etwa 70°C aufweist.

Wenn der Kontaktwinkel des Substrats (I) bezüglich Wasser weniger als etwa 60°C ist, findet das Vermischen des absorbierenden Harzpulvers (A) mit dem Vernetzungsmittel (B) nicht in idealer Weise statt. Wenn der Erweichungspunkt weniger als etwa 70°C ist, ist das Substrat (I) unfähig, der während des Verlaufs des Mischens erzeugten Wärme zu widerstehen, mit dem Ergebnis, dass kein stabiles Vermischen fortgesetzt werden kann.

Die als Substrat (I) zur Bildung der inneren Oberfläche der Mischvorrichtung brauchbaren Substanzen umfassen synthetische Harze wie Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Polyamid, Fluorharz, Polyvinylchlorid, Epoxyharz und Silikonharz sowie die zuvor genannten synthetischen Harze, welche komplexiert und mit anorganischen Füllstoffen wie Glas, Graphit, Bronze und Molybdändisulfid sowie organischen Füllstoffen wie z.B. Polyimid verstärkt sind. Unter anderen zuvor genannten Substanzen sind z.B. Fluorharze wie Polyethylentetrafluorid, Polyethylentrifluorid, Polyethylentrifluorchlorid, ein Ethylentetrafluorid-Ethylen-Copolymer, Ethylentrifluorchlorid-Ethylen-Copolymer, Propylenpentafluorid-Ethylentetrafluorid-Copolymer, Perfluoralkylvinylether-Ethylentetrafluorid-Copolymer, Polyvinylidenfluorid und Polyvinylfluorid besonders bevorzugt.

Die bei vorliegender Erfindung zu benutzende Mischvorrichtung vom Hochgeschwindigkeits-Rührtyp kann selbst aus dem zuvor genannten Substrat (I) gebildet sein. In der Regel ist jedoch die Mischvorrichtung aus einem Metallmaterial gebildet, dessen Innenwand mit einem Überzug aus dem

Substrat (I) ausgekleidet oder mit einer Hülse aus dem Substrat (I) bedeckt ist. Vorzugsweise ist ein geformtes Material, bevorzugter ein geformtes zylindrisches Material, welches das Substrat (I) umfasst, in die Mischvorrichtung vom Hochgeschwindigkeits-Rührtyp eingefügt.

Ferner weist das geformte Material aus dem Substrat (I) eine Dicke von nicht weniger als 5 mm, bevorzugter nicht weniger als 10 mm, auf. Wenn das absorbierende Harzpulver (A) mit dem Vernetzungsmitteln (B) während einer langen Zeit vermischt wird, ist, wenn die Mischvorrichtung, deren innere Oberfläche mit dem Substrat (I) überzogen ist, benutzt wird, aufgrund einer unzureichenden Dicke innerhalb einer vergleichweisen kurzen Zeit beeinträchtigt, und die Unterlage erscheint, so dass das Vermischen instabil wird. Ferner erfordert die Überzugsschicht bei ihrer Reparatur mehr Zeit und Kosten. Im Gegensatz hierzu kann, wenn das geformte Material aus dem Substrat (I) mit einer Dicke von nicht weniger als 5 mm loslösbar in die Mischvorrichtung eingefügt ist, das Gemisch auch über eine lange Zeit stabil erhalten werden, und eine Reparatur kann leicht durchgeführt werden.

Das offen gelegte Japanische Patent SHO 61(1986)-16.903 offenbart ein Verfahren, welches das Vermischen eines absorbierenden Harzpulvers, eines Vernetzungsmittels und von Wasser oder einer wässrigen Verbindung umfasst, hergestellt durch Ersetzen von Wasser durch ein hydrophiles organisches Lösungsmittel unter Verwendung einer Mischvorrichtung vom Rotationsschaufeltyp und Unterwerfen des erhaltenen Gemischs einer Wärmebehandlung, wodurch ein Vernetzen von Molekülen in Nähe der Oberflächenbereiche der Teilchen des absorbierenden Pulvers bewirkt wird. Es wurde jedoch gefunden, dass die Mischvorrichtung vom Drehschaufeltyp, die nicht mit der aus dem zuvor genannten Substrat gebildeten inneren Oberfläche versehen ist, nicht in der Lage ist, ein ideales Gemisch des absorbierenden Harzpulvers (A), des Vernetzungsmittels (B), von Wasser (C) und des hydrophilen organischen Lösungsmittels (D) zu erreichen. Wenn das

absorbierende Harzpulver (A) und das Vernetzungsmittel (B) unter Verwendung der Mischvorrichtung vom Rotationsschaufeltyp unter den Bedingungen einer Äußerung der Wirkung vorliegender Erfindung vermischt werden, nämlich, wenn das Vermischen in Gegenwart von 0,5 bis 40 Gewichtsteilen Wasser (C), bezogen auf 100 Gewichtsteile des absorbierenden Harzpulvers (A), durchgeführt wird, haften die Materialien, welche vermischt werden, stark an der Innenwand des zylindrischen Gefäßes, wobei der Zustand dieses Haftens sich von Zeit zu Zeit verändert, was es unmöglich macht, den Zustand des Gemischs zu allen Zeiten auf ein festgelegtes Niveau zu regulieren.

Wenn die Haftung an Festigkeit gewinnt, ist die Mischvorrichtung in einem großen Maß überlastet, und wird im Extremfall zum Stillstand gebracht. Ferner ist das hergestellte Absorptionsmittel, da das Vermischen nicht in einem Idealzustand fortschreitet, bezüglich der Absorptionsrate unter Druck, der Wasser zurückhaltenden Eigenschaft unter Druck und der Flüssigkeitsdurchlässigkeit mangelhaft.

Obgleich der genaue Grund, warum das durch vorliegende Erfindung erhaltene Absorptionsmittel sich der extrem höheren Leistung als der Standard, der auf Basis der zuvor genannten bekannten Technologie zu erwarten ist, erfreuen kann, nicht bekannt ist, wird angenommen, dass die Umsetzung des absorbierenden Harzpulvers (A) mit dem Vernetzungsmittel (B) die Umsetzung unter einem mikroskopisch heterogenen Zustand, zusätzlich zur mikroskopischen Homogenität des Vermischens des absorbierenden Harzpulvers (A) mit dem Vernetzungsmittel (B) ist.

Bei vorliegender Erfindung können, wenn das absorbierende Harzpulver (A) und das Vernetzungsmittel (B) unter Verwendung der Mischvorrichtung vom Hochgeschwindigkeits-Rührtyp vermischt werden, diese zusammen mit einem wasserunlöslichen feinen Pulver (im folgenden als "Pulver (E)" bezeichnet)

verwendet werden. Die zusätzliche Verwendung des Pulvers (E) dient zum Zweck einer beträchtlichen Erhöhung der Wirkung des Vermischens.

Die wasserunlöslichen feinen Pulver (E), welche im vorliegenden brauchbar sind, umfassen organische Pulver wie Ruß und Aktivkohle, die zur Verbesserung der Lichtechtheit des absorbierenden Harzes wirksam sind und auch in der Lage sind, eine Geruchswirkung hervorzubringen, sowie Pulpepulver und anorganische Pulver wie Talkum, Pyrophyllit, Kaolinit, Hulsit und andere ähnliche Tonmineralien, und Aerosil 200 (hergestellt von Nippon Aerosil K.K.), das hauptsächlich aus Siliciumdioxidteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von nicht mehr als 50 μm umfasst, sowie Carplex #80 (hergestellt von Shionogi & Co., Ltd.), um einige Beispiele zu nennen. Die Teilchengröße dieser wasserunlöslichen feinen Pulver (E) liegt im Bereich von nicht mehr als 1.000 μm , vorzugsweise nicht mehr als 100 μm , bevorzugter nicht mehr als 50 μm .

Die zu benutzende Menge des wasserunlöslichen feinen Pulvers (E) liegt im Bereich von 0,01 bis 10 Gewichtsteilen, vorzugsweise 0,01 bis 5 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des absorbierenden Harzpulvers (A). So lange die Menge im zuvor genannten Bereich liegt, kann das Absorbens, das sich durch seine Absorptionsrate unter Druck, Wasser zurückhaltende Eigenschaft unter Druck und Flüssigkeitsdurchlässigkeit auszeichnet, wirksam erhalten werden. Wenn diese Menge 10 Gewichtsteile überschreitet, führt der Überschuss nicht zu einem proportionalen Zuwachs der Wirkung, sondern verschlechtert vielmehr die Absorptionskapazität. Insbesondere kann gemäß vorliegender Erfindung das absorbierende Harz mit einer höheren Wasser zurückhaltenden Eigenschaft unter Druck vorzugsweise unter Verwendung von Wasser (C) erhalten werden; wenn jedoch die anzuwendende Menge des Wassers (C) zu groß ist, wird das Vermischen des absorbierenden Harzpulvers (A) mit dem Vernetzungsmittel (B) unzureichend. In einem derartigen Fall verbessert bisweilen die Zugabe einer kleinen Menge

des wasserunlöslichen feinen Pulvers (E) die Mischeigenschaft. Insbesondere wird, wenn sowohl das wasserunlösliche Pulver (E) und ein hydrophiles organisches Lösungsmittel (D) verwendet werden, die Verbesserung beim Mischen größer.

Wenn das absorbierende Harzpulver (A) und das Vernetzungsmittel (B) zusammen mit dem wasserunlöslichen feinen Pulver (E) vermischt werden, kann dieses Pulver (E) direkt, ähnlich dem absorbierenden Harzpulver (A) und dem Vernetzungsmittel (B), in die Mischvorrichtung vom Hochgeschwindigkeits-Rührtyp eingespeist werden, um so von Beginn an am Vermischen teilzunehmen. Gegebenenfalls kann das Pulver (E) mit dem absorbierenden Harzpulvern (A) in verschiedenen Mischvorrichtungen vorgemischt werden, wonach das erhaltene Vorgemisch und das Vernetzungsmittel (B) zur Vermischung in die Mischvorrichtung vom Hochgeschwindigkeits-Rührtyp eingespeist werden kann. Es kann aber auch das Pulver (E) mit dem Vernetzungsmittel (B) unter Erhalt eines Gemischs vermischt werden, wonach das Gemisch mit dem absorbierenden Harzpulver (A) vermischt werden kann. Wenn das Pulver (E) verwendet wird, ebenso wie wenn es nicht verwendet wird, kann das Vermischen in Gegenwart von Wasser (C) und/oder des hydrophilen organischen Lösungsmittels (D) durchgeführt werden. Insbesondere dient Wasser (C) bisweilen zum Zweck der Erhöhung der Wirkung, welche sich von der Verwendung des Pulvers (E) ableitet.

Das Behandlungsverfahren der Oberfläche gemäß vorliegender Erfindung kann erreicht werden, indem man die Komponenten (A) bis (E) vermischt und den Oberflächenbereich des absorbierenden Harzpulvers (A) mit dem Vernetzungsmittel (B) umsetzt. In einem solchen Fall kann die Umsetzung mit dem Vernetzungsmittel (B) während und/oder nach dem Vermischen durchgeführt werden. Wenn die Umsetzung eine Anwendung von Wärme erfordert, wie es der Fall ist, wenn ein mehrwertiger Alkohol, eine Polyglycidylverbindung, eine Polyaminverbindung, oder eine Polyoxazolin-

verbindung als Vernetzungsmittel (B) benutzt wird, ist es erwünscht, dass die Wärmebehandlung nach dem Vermischen des absorbierenden Harzpulvers (A) und des Vernetzungsmittels (B) stattfindet. Die Temperatur der Wärmebehandlung liegt in der Regel im Bereich von 40° bis 250°C, vorzugsweise im Bereich von 90° bis 250°C. Wenn eine Polyaziridinverbindung, eine Polyisocyanatverbindung oder eine mehrwertige Metallverbindung als Vernetzungsmittel (B) benutzt werden, kann obgleich die Wärmebehandlung nicht besonders notwendig ist, sie zum Zweck einer weiteren Gewährleistung der Umsetzung durchgeführt werden.

Die Wärmebehandlung kann unter Verwendung eines üblichen Trockners oder Wärmeofens durchgeführt werden. Die Trockner, welche zur Wärmebehandlung brauchbar sind, umfassen einen horizontalen Rührtrockner, Drehtrockner, Tellerrockner, Knetrockner, Fließbettrockner, Luftstromtrockner und Infrarottrockner, um einige Beispiele zu nennen. Die Wärmebehandlung kann unmittelbar nach Abschluss des Vermischens oder nachdem das Produkt des Gemischs eine vorgeschriebene Zeit stehengelassen wurde, begonnen werden.

Obgleich die Umsetzung des absorbierenden Harzpulvers (A) mit dem Vernetzungsmittel (B) unter der Bedingung durchgeführt werden kann, dass gerührt wird oder nicht gerührt wird, wird die Umsetzung unter der Bedingung des Rührens bevorzugt, weil die Umsetzung homogen fortschreiten kann. Die Temperatur der Wärmebehandlung wurde bereits beschrieben. Wenn als Vernetzungsmittel (B) ein mehrwertiger Alkohol verwendet wird, und die Erwärmungstemperatur aus dem Bereich 90°C bis 250°C, vorzugsweise etwa 170° bis etwa 220°C ausgewählt wird, kann eine für eine genügende Äußerung der Wirkung gemäß vorliegender Erfindung ausreichende Vernetzung schnell bewirkt werden, ohne die Möglichkeit nach sich zu ziehen, dass das absorbierende Harz sich verschlechtert oder verfärbt. Beiläufig sollte darauf hingewiesen werden, dass das absorbierende Harz, wenn die

Wärmebehandlung bei einer hohen, 250°C überschreitenden Temperatur durchgeführt wird, je nach seiner Art einer thermischen Verschlechterung unterliegen kann.

Wenn das absorbierende Harzpulver (A) mit dem Vernetzungsmittel (B) umgesetzt wird, kann sich die Wirkung gemäß vorliegender Erfindung ausgeprägter zeigen, wenn man bis zu der Zeit umsetzt, wo die Umsetzung abgeschlossen ist.

Das durch vorliegende Erfindung erhaltene Absorptionsmittel zeigt eine hohe Absorptionsrate unter Druck und eine hohe Flüssigkeitsdurchlässigkeit und zeichnet sich durch seine Wasser zurückhaltende Eigenschaft unter Druck aus.

Infolgedessen ist das Absorptionsmittel nicht nur als eines der Komponentmaterialien solcher Hygienegegenstände wie Damenbinden und Wegwerfwindeln brauchbar, sondern auch als ein Koagulans für Schlamm, als ein gegenüber Tautropfen dichtes Mittel für Baumaterialien, als wasserdichtendes Mittel für die Landwirtschaft und Gartenwirtschaft sowie als Trockenmittel. Nachfolgend wird nun vorliegende Erfindung detaillierter anhand von Arbeitsbeispielen beschrieben. Es wird jedoch darauf hingewiesen, dass der Umfang vorliegender Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist.

BEISPIEL 1

Ein mit einem Mantel versehene Knetvorrichtung vom Doppelarmtyp aus rostfreiem Stahl mit einem Innenvolumen von 10 Litern, einer Öffnung von 220 mm x 240 ml und einer Tiefe von 240 mm, versehen mit zwei Schaufeln vom Sigma-Typ eines Rotationsdurchmessers von 120 mm wurde mit einem Deckel verschlossen. In diese Knetvorrichtung wurde eine monomere Komponente mit

einem Gehalt an 5.500 g einer wässrigen Lösung von Natriumacrylat mit einem Neutralisationsverhältnis von 75 Mol.% sowie 1,36 g Trimethylolpropantriacyrat (0,020 Mol.%, bezogen auf Natriumacrylat, mit einem Neutralisationsverhältnis von 75 Mol.%) (die Monomerkonzentration war 37 Gew.% in der wässrigen Lösung) eingefüllt, und Stickstoffgas wurde eingeblasen, um die innerhalb des Reaktionssystems eingeschlossene Luft zu verdrängen. Sodann wurden die beiden Schaufeln vom Sigma-Typ bei 46 UpM rotieren gelassen, und gleichzeitig wurde der Mantel durch Durchleiten von warmen Wasser von 35°C erwärmt. Als Polymerisationsinitiator wurden 2,8 g Natriumpersulfat und 0,14 g L-Ascorbinsäure zugegeben. 4 Minuten nach der Zugabe des Polymerisationsinitiators begann die Polymerisation. Die Spitzentemperaturen innerhalb des Reaktionssystems erreichte 15 Minuten nach Zugabe des Polymerisationsinitiators 82°C. Das hydratisierte Gelpolymer hatte sich in kleine, etwa 5 mm große Teilchen geteilt. Das Rühren wurde weiter fortgesetzt. Der Deckel wurde von der Knetvorrichtung 60 Minuten nach Beginn der Polymerisation entfernt, und das Gel wurde der Knetvorrichtung entnommen.

Die derart erhaltenen kleinen Teilchen aus hydratisiertem Gelpolymer wurden auf einem Metallsieb mit einer Maschenweite von 50 mesh (0,297 mm) ausgebreitet und 90 Minuten mit Heißluft bei 150°C getrocknet. Die getrockneten kleinen Teilchen wurden mit einer Zerkleinerungsvorrichtung vom Hammertyp pulverisiert und mit einem Metallsieb der Maschenweite 20 mesh (0,841 mm) gesiebt, um einen Teil zu erhalten, der durch das 20 mesh Sieb hindurchging [absorbierendes Harzpulver (A-1)].

In einen „Turbulizer 1“ (hergestellt von Hosokawa Micron K.K.), der mit einem Innenrohr 5 aus Polytetrafluorethylen (Kontaktwinkel 114°, und Erweichungspunkt von 121°C) einer Dicke von 10 mm ausgerüstet war, wie in Fig. 1 gezeigt, wurde das absorbierende Harzpulver (A-1) kontinuierlich von einem Pulvereinlass 2 eingespeist, und ein Flüssigkeitsgemisch aus Glycerin

und Wasser wurde von einem Flüssigkeitseinlass 3 mit einer Rate von 1 Teil Glycerin, 3 Teilen Wasser, und 1 Teil Isopropanol pro 100 Teile des absorbierenden Harzpulvers (A-1) kontinuierlich eingespeist, und das Gemisch wurde vermischt. Die Umdrehungszahl der Rührschaufel des Turbulizers war 3.000 UpM.

Das über einen Auslass 6 entleerte erhaltene Gemisch wurde in einen, in ein Ölbad (195°C) getauchten Becher gefüllt und 40 Minuten unter Rühren der Wärmebehandlung unterzogen, wobei ein Absorptionsmittel (1) anfiel.

Das absorbierende Harzpulver (A-1) und das wie beschrieben erhaltene Absorptionsmittel (1) wurden auf (i) die Absorptionskapazität, (ii) die Wasser zurückhaltende Eigenschaft unter Druck während 10 Minuten und 30 Minuten, und (iii) die Flüssigkeitspermealität wie folgt getestet:

- (i) Absorptionskapazität: Ein Beutel (40 mm x 150 mm) aus Wirtfaservlies nach Art eines Teebeutels hergestellt und gleichmäßig mit etwa 0,2 g einer Probe des absorbierenden Harzpulvers (A-1) oder des Absorptionsmittels (1) gefüllt, wurde in eine wässrige 0,9%ige Kochsalzlösung 60 Minuten getaucht, aus der Lösung entnommen, 5 Sekunden abtropfen gelassen, wobei Wasser ferner auf einem 24 fach gefalteten Toilettenpapier mit 60 cm während 10 Sekunden entfernt wurde, wonach ausgewogen wurde.

$$\text{Absorptionskapazität (g/g)} = \frac{\text{Gewicht nach Absorption (g)} - \text{Leergewicht (g)}}{\text{Gewicht des absorbierenden Harzes (g)}}$$

- (ii) Wasser zurückhaltende Eigenschaft unter Druck: Der Test auf die Wasser zurückhaltende Eigenschaft unter Druck wurde unter Verwendung einer in Fig. 2 dargestellten Vorrichtung vorgenommen. Das obere Ende 22 einer Bürette 21 wurde mit einem Stöpsel 23

verschlossen, und ein Messgestell wurde in gleicher Ebene mit einem Lufteinlass 25 liegend eingestellt. Auf einem in dem Messgestell 24 angeordneten Glasfilter (Nr. 1) 26 mit einem Durchmesser von 70 mm wurde ein Filtrierpapier, 0,20 g einer Probe des absorbierenden Harzpulvers (A-1) oder Absorptionsmittels (1) und ein Filtrierpapier 27 übereinander angeordnet, und ein Gewicht von 0,2 psi (0,14 kg/mm²) wurde hierauf angebracht. Die in Form eines Sandwichs zwischen den Filtrierpapieren liegende Probe ließ man synthetischen Urin (mit einem Gehalt an 1,9% Harnstoff, 0,8% NaCl, 0,1% CaCl₂ und 0,1% MgSO₄) 10 oder 30 Minuten absorbieren. Am Ende der Absorption wurde das Volumen (Aml) des absorbierten synthetischen Urins gemessen.

Wasser zurückhaltende Eigenschaft = $A \text{ (ml)}/0,20 \text{ (g)}$ unter Druck (ml/g)

- (iii) Flüssigkeitsdurchlässigkeit: Der Test auf die Flüssigkeitsdurchlässigkeit wurde unter Verwendung der in Fig. 3 gezeigten Vorrichtung durchgeführt. Eine Modellwindel wurde durch gleichmäßiges Verstreuen von 4,0 g einer Probe des absorbierenden Harzpulvers (A-1) oder Absorptionsmittels (1) 34 auf einem Bett aus 12 g Pulpe 33 mit einer Fläche von 140 mm x 250 mm, Übereinanderlegen von 12 g Pulpe 33 a auf die zerstreute Probe und Pressen der übereinandergelegten Schichten unter einer Last von 2 kg/cm² durchgeführt. Ein Gewicht 32 von 0,2 psi (0,14 kg/mm²) mit einer Fläche von 140 mm x 250 mm und an seinem Mittelpunkt mit einem synthetischen Urin 31 versehen, wurde auf die Modellwindel gelegt. Sodann wurden 100 ml des synthetischen Urins in die Modellwindel gegossen. Nach Stehen während 30 Minuten wurde ferner nach Einführung von 150 ml synthetischen Urins die Zeit aufgezeichnet, welche verging, bevor der synthetische Urin aus dem Einlass verschwand.

- (iv) Berechnete Werte der Formel: Der Wassergehalt (105°C, 3 Stunden) des absorbierenden Pulvers (A-1) war 2% (auf Feuchtbasis), der Wert $P/0,98 = P'$ wurde in die Gleichung (a-1) eingesetzt, um den Wert der Gleichung zu berechnen. Ferner war der Wassergehalt des Absorptionsmittels (1) 0%.

BEISPIEL 2

Ein Beispiel 1 ähnliches Verfahren wurde wiederholt, um ein Absorptionsmittel (2) mit der Ausnahme zu erhalten, dass ein Turbulizer unter Verwendung eines Rohrs aus Polyethylen hoher Dichte anstelle des inneren Rohrs 5 verwendet wurde. Ein Beispiel 1 ähnlicher Test wurde durchgeführt; die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angeführt.

Kontrolle 1

Ein Beispiel 1 ähnliches Verfahren wurde mit der Ausnahme wiederholt, dass der Turbulizer ohne das Innenrohr 5 benutzt wurde, wobei ein Kontrollabsorptionsmittel (1) anfiel. Ein Beispiel 1 ähnlicher Test wurde durchgeführt; die Ergebnisse sind in Tabelle 1 enthalten.

Kontrolle 2

Zum Erhalt eines Kontrollabsorptionsmittels (2) wurde ein Beispiel 1 ähnliches Verfahren mit der Ausnahme wiederholt, dass ein Mörtelmischer, dessen Innenwand mit einem Tetrafluorethylen-Perfluoralkylvinylether-Copolymeren beschichtet war, anstelle des in Beispiel 1 benutzten Turbulizers verwendet wurde. Die Rührschaufel des Mörtelmischers rotierte bei der maximalen Umdrehungszahl, jedoch betrug die Umfangsgeschwindigkeit des Führungsendes der Rührschaufel 185 m/Min. Ein Beispiel 1 ähnlicher Test wurde durchgeführt; die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

BEISPIEL 3

Ein pulverisiertes hydratisiertes Gel wurde nach dem Verfahren des Beispiels 1 mit der Ausnahme erhalten, dass 1,7 g Trimethylolpropantriacyrat (0,025 Mol.%, bezogen auf Natriumacrylat mit einem Neutralisationsverhältnis von 75 Mol.%) verwendet wurden. Das Gel wurde getrocknet und nach einem Beispiel 1 ähnlichen Verfahren zerkleinert, wobei ein Pulver anfiel, das durch ein Metallsieb von 20 mesh hindurch ging [absorbierendes Harzpulver (A-2)].

Aus einem Pulvereinlass 2 wurden 100 Teile des absorbierenden Harzpulvers (A-2) in einen Turbulizer 1, der mit einem Innenrohr 5 aus Polytetrafluorethylen (Kontaktwinkel 114°, und Erweichungspunkt 121°C) mit einer Dicke von 10 mm versehen war, wie in Fig. 1 gezeigt, kontinuierlich eingespeist, und ein Flüssigkeitsgemisch aus 0,1 Teil Ethylenglycol-diglycidylether, 8 Teilen Wasser und 1 Teil Isopropanol wurden von einem Flüssigkeitseinlass 4 eingespeist, und das Gemisch wurde vermischt.

Das aus dem Auslass 6 abgezogene erhaltene Gemisch wurde in einen in ein Ölbad (120°C) getauchten Becher eingespeist und 60 Minuten unter Rühren einer Wärmebehandlung unterzogen, wobei ein Absorptionsmittel (3) anfiel.

Das absorbierende Harzpulver (A-2) und das Absorptionsmittel (3), die wie zuvor beschrieben erhalten wurden, wurden nach einem Beispiel 1 ähnlichen Verfahren getestet; die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angeführt.

BEISPIEL 4

100 Gewichtsteile des absorbierenden Harzpulvers (A-2) wurden mit 0,5 Gewichtsteilen des wasserunlöslichen feinen Siliciumdioxids („Aerosil 200“, Handelsnamen eines Produkts der Firma Aerosil Co. Ctd.) in einer

Mischvorrichtung vom V-Typ vermischt, wobei ein absorbierendes Harzpulver (B) erhalten wurde.

Zum Erhalt eines Absorptionsmittels (4) wurde ein Beispiel 3 ähnliches Verfahren mit der Ausnahme durchgeführt, dass anstelle des absorbierenden Harzpulvers (A-2) das absorbierende Harzpulver (B) verwendet wurde. Es wurde ein Beispiel 1 ähnlicher Test durchgeführt; die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

	Absorbierendes Harzpulver A-1	Bsp. 1	Bsp. 2	Kontrolle 1	Kontrolle 2	Absorbierendes Harzpulver A-2	Bsp. 3	Bsp. 4
Vorläufer Absorptionskapazität	62	A-1 62	A-1 62	A-1 62	A-1 62	54	A-2 54	A-2 54
Vorläufer (Teile)		100	100	100	100		100	100
Vernetzungsmittel		Glycerin	Glycerin	Glycerin	Glycerin		EGDGE	EGDGE
Vernetzungsmittel (Teile)		1	1	1	1		0,1	0,1
Wasser (Teile)		3	3	3	3		8	8
hydrophil. organ. Lösungsmittel (Teile)		1	1	1			1	1
							SI 0,5	
Mischvorrichtung		Turb	Turb	Turb	Mortar 120 UpM		Turb	Turb
Inneres Substrat		PTFE	HDPE	SUS 304	PFA		PTFE	PTFE
Kontaktwinkel (°)		114	88	10	115		114	114
Erweichungstemp. (°C)		121	82	>200	75		121	121
Umfangsgeschwindigkeit (m/Min.)		1280	1280	1280	185		1280	1280
Eigenschaften d. Absorptionsmittels		44	45	46	46		47	48
Absorptionskapazität (g/g)								
Wasser zurückhaltende								
Eigenschaft unter Druck (ml/g)								
10 Minuten	7,5	24	23	18	16	8	22	23
30 Minuten	9,5	29	28	22	21	10	26	27
Flüssigkeitsdurchlässigkeit (Sek.)	190	80	85	95	110	170	90	85
aus der Formel berechn. Wert		70	70	73	73		85	86

11001

91 302 895.7

S 2726

NIPPON SHOKUBAI CO. LTD.

05. Dezember 2001

mai/bu

f:\ib4lsp\lspanm\bu000005.rtf

Ansprüche:

1. Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines absorbierenden Harzes durch Vermischen von (A) 100 Gewichtsteilen eines absorbierenden Harzpulvers, das eine Carboxyl-Gruppe trägt, (B) 0,01 - 30 Gewichtsteilen eines Vernetzungsmittels, (C) 0 - 50 Gewichtsteilen Wasser, sowie (D) 0 - 60 Gewichtsteilen eines hydrophilen organischen Lösungsmittels, wobei das Vermischen in einem Mischer vom Typ eines Hochgeschwindigkeitsrührers ausgeführt wird, der mit einer inneren Oberfläche ausgerüstet ist, die im Wesentlichen aus einem Substrat (I) gebildet wird, das einen Kontaktwinkel von nicht weniger als etwa 60° bezüglich Wasser und einen Erweichungspunkt von nicht weniger als etwa 70° C hat und bei nicht weniger als 600 m/min. Umlaufgeschwindigkeit des Hauptendes der Rührschaufel, wobei die Reaktion des absorbierenden Harzpulvers (A) mit dem genannten Vernetzungsmittel (B) zur Vernetzung des Oberflächenbereichs vervollständigt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die innere Oberfläche ein geformtes Material des Substrates (I) ist, das lösbar in den Mischer eingesetzt wird und/oder eine Dicke von nicht weniger als 5 mm hat und vorzugsweise zylindrisch ist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (I) ausgewählt wird aus Polyethylen, Polypropylen, Polyestern, Polyamiden, Fluorharz, Polyvinylchlorid, Epoxydharz und Silikonharz.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (I) ein Fluorharz ist.
5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Vernetzungsmittel (B) eine Verbindung ist, die mindestens zwei funktionelle

Gruppen in ihrer molekularen Einheit besitzt, die dazu fähig sind, mit einer Carboxylgruppe zu reagieren.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Vernetzungsmittel (B) ausgewählt wird aus mehrwertigen Alkoholverbindungen, Polyglycidyletherverbindungen, Polyoxazolinverbindungen und Polyaminverbindungen.
7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Vernetzungsmittel (B) in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 10 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des genannten absorbierenden Harzpulvers (A) verwendet wird.
8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasser (C) in einer Menge im Bereich von 0,5 bis 40 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des genannten absorbierenden Harzpulvers (A) verwendet wird.
9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophile organische Lösungsmittel (D) in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 10 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile des genannten absorbierenden Harzpulvers (A) verwendet wird.
10. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur in einem Bereich von 40° bis 250° C liegt.
11. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur im Bereich von 90° bis 250° C liegt und dass das Vernetzungsmittel (B) eine mehrwertige Alkoholverbindung ist.
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Vermischen des absorbierenden Harzpulvers (A) mit dem Vernetzungsmittel (B) in Gegenwart von 0,01 bis 10 Gewichtsteilen eines wasserunlöslichen feinen Pulvers (E), bezogen auf 100 Gewichtsteile des absorbierenden Harzpulvers (A), durchgeführt wird.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das absorbierende Harzpulver (A) 100 Gewichtsteile beträgt, das Vernetzungsmittel (B) im Bereich von 0,1 bis 10 Gewichtsteilen liegt, das Wasser (C) im Bereich von 0,5 bis 40 Gewichtsteilen liegt, das hydrophile organische Lösungsmittel (D) im Bereich von 0 bis 60 Gewichtsteilen liegt, und dass das wasserunlösliche feine Pulver (E) in einem Bereich von 0,01 bis 10 Gewichtsteilen liegt.

14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophile organische Lösungsmittel (D) im Bereich von 0,1 bis 10 Teilen verwendet wird, und/oder dass das wasserunlösliche feine Pulver (E) im Bereich von 0,01 bis 5 Teilen verwendet wird.

91 302 895.7

S 2726

NIPPON SHOKUBAI. LTD.

FIG. 1

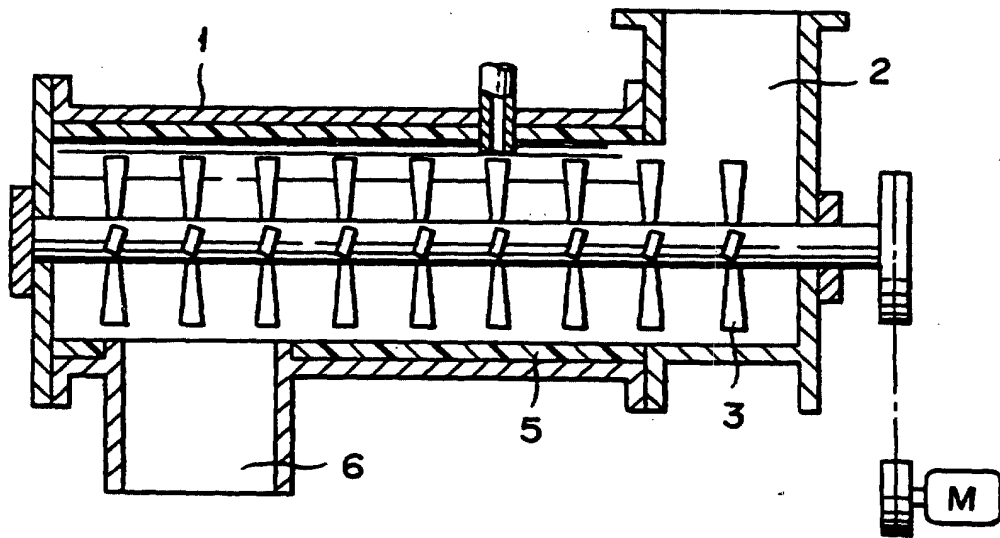


FIG.2

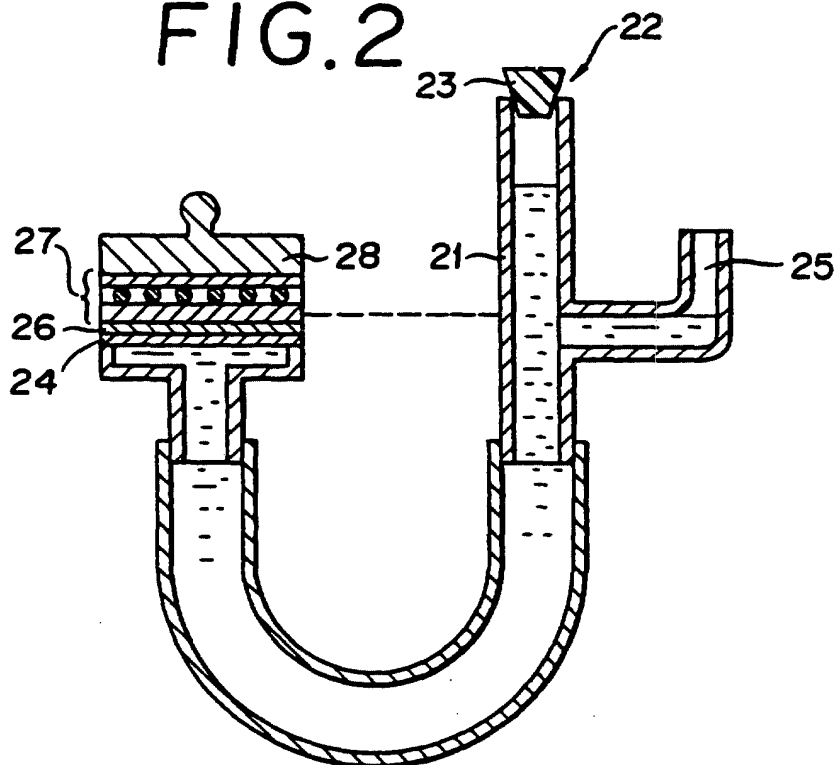


FIG.3

